

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-155744

(43) Date of publication of application : 08.06.2001

(51) Int.Cl.

H01M 8/02  
B01D 61/44  
B01D 71/82  
C08K 9/04  
C08L101/00  
C25B 1/10  
C25B 13/08  
H01B 1/06  
H01M 8/10

(21) Application number : 11-336986

(71) Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22) Date of filing : 29.11.1999

(72) Inventor : MORIMOTO TOMO  
SUZUKI TAKANAO  
TSUSAKA KYOKO

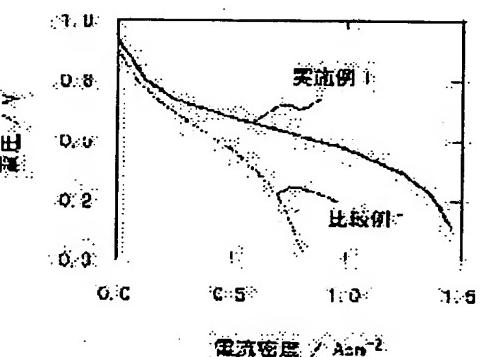
## (54) PROTON CONDUCTOR

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ion conductor that ensures a strong electrolyte layer with high material strength, and stabilizes the ion conductivity electric conductivity for a prolonged time.

**SOLUTION:** A material obtained by introducing an acid functional group like sulfonic acid group into an inorganic material such as silica by chemical bonding is combined with a polymer electrolyte material such as perfluorosulphonic group polymer. The inorganic material combined with the acid functional group may be combined with a polymer containing an acid functional group or a polymer not containing such acid functional group. In the latter, the acid functional group of the inorganic material imparts ion conductivity as the electrolyte group.

<高分子電解質型蓄電池セルの電導度特性>



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-155744

(P2001-155744A)

(43)公開日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 8/02  
B 01 D 61/44  
71/82  
C 08 K 9/04  
C 08 L 101/00

識別記号

5 1 0

F I

H 01 M 8/02  
B 01 D 61/44  
71/82  
C 08 K 9/04  
C 08 L 101/00

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)

P 4 D 0 0 6  
5 1 0 4 J 0 0 2  
4 K 0 2 1  
5 G 3 0 1  
5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-336986

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(22)出願日

平成11年11月29日(1999.11.29)

(72)発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 孝尚

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

最終頁に続く

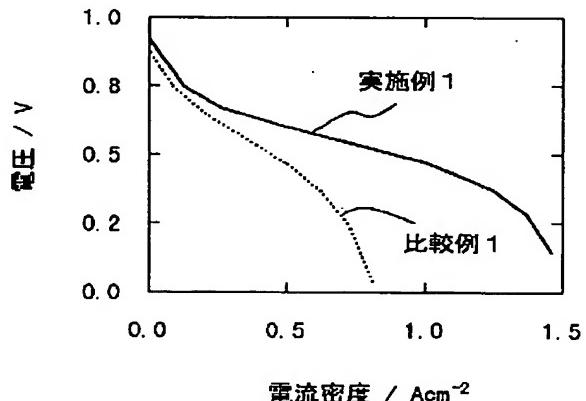
(54)【発明の名称】 プロトン伝導体

(57)【要約】

【課題】 電解質膜として高い材料強度が得られ、長期間に亘ってイオン伝導性（電気伝導度）を安定して維持できるイオン伝導体を提供すること。

【解決手段】 シリカなどの無機物にスルホン酸基などの酸性官能基を化学結合により導入した物質をペーフルオロスルホン酸系ポリマーなどの高分子電解質材料中に含有させる。その酸性官能基結合無機物質を酸性官能基を有する高分子材料あるいは酸性官能基を有しない高分子材料により接着してもよい。後者の場合無機物質の酸性官能基が電解質基としてイオン伝導性を発揮する。

<高分子電解質型燃料電池セルの電流電圧特性>



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機物に酸性官能基を化学結合により導入した物質を高分子電解質材料中に含有、もしくは、高分子材料により結着してなることを特徴とするイオン伝導体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導体に関し、さらに詳しくは、プロトン伝導性を有するものとして高分子電解質型燃料電池の高分子固体電解質膜などに好適に用いられるプロトン伝導体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来この種のプロトン伝導体として知られる高分子固体電解質材料は、高分子材料の結合鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等の電解質基を有するものであり、この電解質基が特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0003】 こうした中で、例えば高分子電解質型燃料電池や水電解セルでは高分子固体電解質膜として利用され、この場合、高分子電解質型燃料電池では、プロトン伝導性を有する高分子固体電解質膜の一方の面に燃料極（アノード極）を設け、他方の面に空気極（カソード極）を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして燃料極へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤ガスとして空気極へ供給し、次の数1に示した電極反応とプロトン（水素イオン）の電解質膜中の移動による電気化学反応を通じて起電力を得るものである。また、水電解は、高分子固体電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造するものである。

## 【0004】

【数1】 燃料極： $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$

空気極： $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2 O$

【0005】 ところでこのプロトン伝導性を有する高分子固体電解質材料としては、デュポン社の商品名「Naafion」で知られるパーカルオロスルホン酸系ポリマー材料のほか、ステレンジビニルベンゼンスルホン酸系ポリマー材料など各種のイオン交換樹脂系材料が好適なものとして挙げられている。

【0006】 そしてまた、高分子固体電解質膜の要求特性として、①電解質膜中の水分管理が容易であること、②膜強度が高いこと、③プロトン伝導性が更に良いこと等が挙げられており、これらの要求特性に対する改良技術もいくつか提案されている。

【0007】 例えば、特開平6-111827号公報には、イオン交換膜中に微細粒子のシリカあるいは繊維状のシリカファイバーを含有させ、これにより、電池の比

抵抗を小さくしてイオン伝導性をよくすると共に、無加湿の運転により水分管理を容易とした技術が開示されている。

【0008】 また例えば、特開平9-219206号公報には、イオン交換膜中に非導電性のピラー粒子、例えば、シリカ、チタニア、アルミナの酸化物等の無機物を含有させることにより、膜の強度を上げる技術が開示されている。

【0009】 さらに、特開平8-249923号公報には、シリカのような無機酸化物とリン酸あるいはその誘導体のような無機酸をステレンーエチレンーブテンーステレン共重合体（SEBS）を有機バインダとして結着したプロトン伝導体が開示され、また、特開平10-69817号公報には、そのシリカと無機酸をスルホン酸基を側鎖に持つ重合体（スルホン化したイソブレン）をやはり有機バインダとして結着したプロトン伝導体が開示されている。

## 【00010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した特開平6-111827号公報、特開平9-219206号公報のように、高分子自体にプロトン伝導性があり、シリカなどの無機質は保水性あるいは機械的強度を付与する役割を持たせようとする場合、無機質の添加効果を有意義なレベルまで上げようとすると、無機質の非導電性のために電解質自体の導電性が落ちてしまうという欠点がある。

【0011】 また、特開平8-249923号公報、特開平10-69817号公報のように、無機質に加えて無機酸を含ませてプロトン伝導性を持たせようとする場合、上記の無機質添加による導電性の低下の問題に加えて、無機酸がシリカ表面に吸着あるいは単に電解質内に浸み込んだだけの形になっているため、使用に従って蒸発あるいは流出などにより電解質内から逸散てしまい、イオン伝導性を長期間に亘って維持できないという問題があった。

【0012】 本発明の解決しようとする課題は、電解質膜としての高い材料強度が得られるばかりでなく、長期間に亘ってイオン伝導性（電気伝導度）を安定して維持することのできるイオン伝導体を提供することにある。これにより、電解質膜としての薄膜化が図れ、膜抵抗の抑制により高い電池出力が安定して得られることを期するものである。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するためには本発明のイオン伝導体は、無機物に酸性官能基を化学結合により導入した物質を高分子電解質材料中に含有、もしくは高分子材料により結着してなることを要旨とするものである。

【0014】 この場合「無機物」としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の非導電性で、水に対して非溶解性

な物質であって、微粒子の形状であることが望ましい。「酸性官能基」としては、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸等が挙げられる。表面処理はシランカップリング剤により、有機基を結合する方法が望ましい。酸性官能基の導入は、酸性官能基の既に結合した有機シランカップリング剤を用いることで行なっても良いし、後処理で酸性官能基の導入が可能な官能基を持つシランカップリング剤を用いて無機物の表面を処理した後、酸性官能基を導入する方法で行なっても良い。

【0015】「高分子材料は、それ自身酸性官能基あるいはその前駆体を分子内に持っていてもよいし、持っていないなくてもよい。高分子材料は、無機物の接着剤としての役割を果たす。酸性官能基を持っている高分子材料としては、従来、高分子電解質材料として一般的に知られるパーフルオロスルホン酸系ポリマーやスチレンジビニルベンゼンスルホン酸系ポリマーが挙げられる。また、酸性官能基を持っていない高分子材料としては、ステレンーエチレンーブテンースチレン共重合体(SEBS)などが挙げられ、この場合電解質材料としての電解質基は、無機物に化学結合された酸性官能基が機能するものである。無機物と高分子材料との複合化は、高分子材料を溶媒あるいは熱により液状にし、それに無機物を分散させてから固化させる方法が望ましい。

【0016】本発明では、プロトン伝導性のある酸性官能基が表面についた無機物を使用しているため、電解質材料としてのイオン伝導性を損なうことなく、望ましい機械的強度あるいは保水効果を得るのに必要な量を配合できる。また、酸性官能基は、無機物の表面に化学結合により結合しているため、使用中に逸散することもなく、長期間安定してイオン伝導性が発揮されるものである。さらに材料強度の向上により電解質膜を薄くすることができ、これにより膜抵抗が抑制されて高い電池出力が得られ、安定したイオン伝導性の発揮と相まって恒久的に高い電池出力が安定して得られることとなる。

### 【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例について詳細に説明する。

### 【0018】(実施例1) 実施例1は、無機物であるシ

リカにフェニル基をシランカップリングにより化学結合させ、これをスルホン化した後、酸性官能基を持つ高分子材料であるパーフルオロスルホン酸ポリマーに混合して高分子電解質膜としたものである。具体的には、次のような条件で調製した。すなわち、

【0019】市販の無表面処理のフュームドシリカ(Cabot社製 Cab-o-Sil M-5) 10gを100mlのエタノールに分散させ、これを攪拌しながらフェニルトリエトキシシランの10%エタノール溶液100mlを滴下して加えた。そして滴下後30分間攪拌を続けた後、濾過によりシリカを濾別し、濾別したシリカはエタノールで繰り返し洗浄した後乾燥させ、表面にフェニル基の結合したシリカを得た。これを100mlの濃硫酸に分散し、攪拌しながら3時間80℃に保持した。冷却後10倍量の純水で徐々に希釈し、その後濾過によりシリカ分を濾別した。濾別したシリカは純水で繰り返し洗浄した後乾燥し、表面に結合したフェニル基がスルホン化されたシリカを得た。

【0020】そしてこのスルホン化シリカを元の無処理シリカ分で5wt%になるよう、イソプロピルアルコールに混合し超音波ホモジナイザーを用いて分散した。そしてこの溶液を5wt%のパーフルオロスルホン酸ポリマーに乾燥ポリマー重量に対してスルホン化シリカ分の重量が次の表1に示した所定の割合になるよう混合した後、キャスト法により約0.03mmの厚さになるよう成膜した。

【0021】(比較例1) 従来技術として既に述べた特開平6-111827号公報に示される電解質膜を再現したもので、この比較例1では、実施例1で用いた市販の無表面処理のフュームドシリカをそのままスルホン化することなく、イソプロピルアルコールに5wt%混合し、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。そしてこの溶液を実施例1の場合と同様に、5wt%のパーフルオロスルホン酸ポリマーに表1に示した所定の割合で混合し、キャスト法により約0.03mmの厚さに成膜した。

### 【0022】

#### 【表1】

## 試作電解質の電気伝導度 (60°C、単位 S/cm)

シリカ分重量比	実施例 1		比較例 1	
	純水中	RH50%	純水中	RH50%
0%	0.076	0.030	-	-
1%	0.078	0.032	0.070	0.023
5%	0.085	0.056	0.065	0.020
10%	0.098	0.078	0.058	0.017
15%	0.105	0.086	0.048	0.015

【0023】そして次に、この実施例 1 で得られた電解質膜と、比較例 1 で得られた電解質膜について、水温 60 °C の純水中および相対湿度 50 % の湿度環境における電気伝導度を測定した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0024】この表 1 の結果から明らかなように、本実施例 1 の電解質膜は、純水中でも RH 50 % 中でも同様であるが、シリカ分の重量比が増すにつれて電気伝導度 (S/cm) が増大する傾向にあり、逆に比較例 1 の電解質膜はシリカ分の重量比の増加とともに電気伝導度が減少する傾向にある。これは、本実施例 1 の電解質膜の場合には、シリカ分の量が増すにつれてそのシリカに結合している酸性官能基であるスルホン酸基の分量も増すことになるから、その酸性官能基の增量によって電気伝導度が増大していったものと考えられるものである。

【0025】またこの表 1 の結果から分かるように、同じシリカの配合量では、本実施例 1 の電解質膜の方が、比較例 1 の電解質膜よりも高い電気伝導度を示している。例えば、シリカ分 1 % の例で、本実施例 1 の電解質膜の純水中での電気伝導度が、0.078 (S/cm) であるのに対して、比較例 1 のそれは、0.070 (S/cm) である。また RH 50 % 下での電気伝導度でも、シリカ分 1 % の場合本実施例 1 の電解質膜は、0.032 (S/cm) であるのに対して、比較例 1 のそれは、0.023 (S/cm) とやはり低い値となっている。このことから、シリカに酸性官能基であるスルホン酸基を化学結合により導入したものを高分子電解質膜中に配合することは、その電解質膜の電気伝導度を向上させる上で有効であることがわかる。

【0026】次に実際に、本実施例 1 で得られた電解質膜と、比較例 1 で得られた電解質膜を使って高分子電解質型燃料電池を作製した。そして、加湿した 1.5 気圧の純水素 (H<sub>2</sub>) および加湿した 1.5 気圧の空気を作

用ガスとして 80 °C の作動温度で運転を行い、電流電圧特性を調べた。図 1 は、その結果を示したもので、横軸に電流密度 (A/cm<sup>2</sup>) を採り、縦軸に電圧 (V) を採っている。この図では、本実施例品および比較品ともに、シリカ分 1 % 配合した電解質膜を用いた結果を示している。

【0027】この図 1 に示されるように、本実施例品と比較品とを較べたときに測定した全電流密度の範囲 (0 ~ 1.5 A/cm<sup>2</sup>)において本実施例品の方が比較品よりも高い電圧値を示しており、このことより本実施例品によれば、より高い電池出力が得られることがわかる。また、比較品の方が低い電流密度で電圧が低下してしまうのに対して、本実施例品では高い電流密度でも電圧の低下が小さいことから、さらに優れた電圧特性を有することとなる。

【0028】尚、この図 1 には示されないが、表 1 の電気伝導度の測定結果より推察されるように、特に電解質の加湿度合いの低い運転条件での電圧は高い値を示し、高性能を発揮できることが確認された。また、シリカ分を全く入れなかった場合には、電極同士が短絡を起こし、まったく電圧を起こすことができなかつたが、シリカ分を入れることにより、短絡が起こりにくくなり、圧縮に対する強度が向上しており、本実施例品によれば、電解質膜の電気伝導性と機械的強度とが共に高められ、両立させることができることが確認された。

【0029】(実施例 2) 実施例 2 は、実施例 1 の中間工程で得られたスルホン化シリカを、酸性官能基を持たない高分子材料であるステレン-エチレン-ブテンースチレン共重合体 (SEBS) を有機バインダとして結着し、電解質膜としたものである。この場合、SEBS のトルエン溶液に、スルホン化シリカと SEBS の重量比が、50 : 1 となるように配合し、キャスト法により

約0.5mmの厚さになるよう成膜した。

【0030】(比較例2)従来技術として既に述べた特開平8-249923号公報に示される電解質膜を再現したもので、この比較例2では、実施例1で用いたフュームドシリカ10gを5%硫酸水溶液100mlに分散させ、加熱により水分を蒸発させたのち、120℃のオーブンで5時間熱処理し、硫酸含浸シリカを得た。これを実施例2の場合と同様に、スチレン-エチレン-ブテンースチレン共重合体(SEBS)を有機バインダとして結着させるものであるが、この時、硫酸含浸シリカとこのSEBSとの重量比が、50:1になるよう混合し、キャスト法により約0.5mmの厚さになるよう成膜した。

【0031】次に、この実施例2で得られた電解質膜と、比較例2で得られた電解質膜について、80℃の温水中に浸漬保持し、その状態での電気伝導度(S/cm)の経時的变化を調べた。図2は、その80℃温水中での電気伝導度(S/cm)を保持時間(min)の関数として示したものである。尚、この80℃温水中での電気伝導度の測定は、この種の電解質膜が高分子電解質型燃料電池のみならず、水電解セルの電解質膜としての用途もあることから、この水電解セルでの使用条件を想定したものである。

【0032】この図2に示されるように、比較例2の電解質膜は、80℃の温水中に浸漬後短時間で電気伝導度が落ちてしまったのに対し、実施例2の電解質膜は、80℃の温水中に浸漬しても電気伝導度が長時間維持されることが確認された。このような結果となった理由としては、比較例2の電解質膜の場合は、シリカが硫酸と化学結合しているわけではないので、そのシリカが含浸される硫酸が電解質膜から抜け出し、温水中に溶出してしまうことから、電解質膜中にはシリカが単独で残されることとなって電気伝導度が低下したものであり、本実施例の場合は、スルホン化シリカとして化学結合した状態にあるから、そのような現象は起こらず、安定して高い電気伝導度が得られたものと考察される。

【0033】以下実施例について説明したが、本発明は上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例

えば、上記実施例では、「無機物」としてシリカの例を示したが、非導電性で膜強度を高めるという観点から、シリカ以外のチタニア、アルミナ等の酸化物なども当然に適用できるものである。また、「酸性官能基」も電解質膜などの用途において電解質基としての機能を果たすものであれば、上記実施例のスルホン酸基に限らず、カルボン酸やホスホン酸等の各種の酸基が適用される。

【0034】さらに、高分子電解質材料も上記実施例1に示したパーカルオロスルホン酸系のみならず、スチレンジビニルベンゼンスルホン酸系、その他の各種の炭化水素系高分子電解質材料にも適用されるものであり、また、酸性官能基を有する無機物の結着剤としての有機バインダも上記実施例2に示した、酸性官能基を持たないスチレン-エチレン-ブテンースチレン共重合体のほか、酸性官能基を側鎖に持つスルホン化イソプレン等の各種有機材料が適用されることは言うまでもないことがある。

### 【0035】

【発明の効果】本発明のイオン伝導体によれば、無機物に酸性官能基を化学結合した物質を高分子電解質材料中に含有させたり、あるいは高分子材料により結着してイオン伝導性を持たせるようにしたものであるから、無機物の存在により電解質としての材料強度が上がって薄膜化による膜抵抗の抑制を図ることができ、また、酸性官能基はその無機物に化学結合されていることにより電解質膜としての使用中に膜外に溶出、あるいは流出することもなく、イオン伝導性を安定して発揮できるものである。したがって高い電池出力が恒久的に得られるものであり、高分子電解質型燃料電池として、宇宙用や軍用等の特殊な用途のみならず、例えば、自動車用の低公害動力源等の民生用への適用が大いに期待され、また、水電解セル用の電解質膜その他各種の用途への拡大も図られるものである。

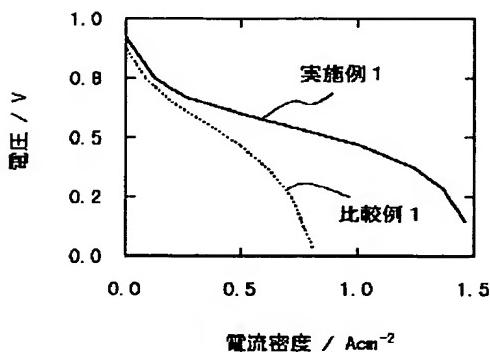
### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例における電解質膜を用いた燃料電池セルとしての電流電圧特性の説明図である。

【図2】本発明の第2実施例における電解質膜の80℃温水中での電気伝導度の経時的变化を示した図である。

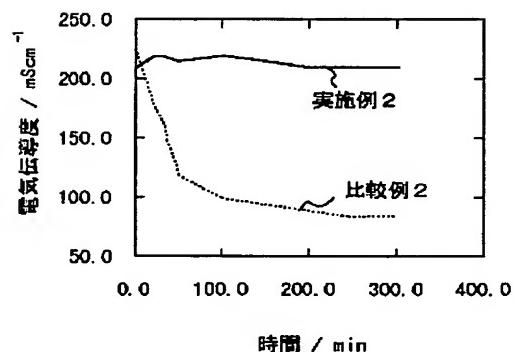
【図1】

&lt;高分子電解質型燃料電池セルの電流電圧特性&gt;



【図2】

&lt;80°C温水中での電気伝導度の経時的変化&gt;



フロントページの続き

## (51) Int. Cl. 7

C 25 B 1/10

13/08

H 01 B 1/06

H 01 M 8/10

## 識別記号

301

F I

C 25 B 1/10

13/08

H 01 B 1/06

H 01 M 8/10

## マーク (参考)

301

A

## (72) 発明者 津坂恭子

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4D006 GA17 JA02Z MA13 MA31

MB07 MB17 MB20 MC24 MC28

MC28X MC65 MC65X MC73

MC73X MC74 MC74X MC75

NA50 PA01 PB02 PB27 PB28

PC01

4J002 AA001 BC041 BC121 BP001

BQ001 DE136 DE146 DJ016

FB096 FB156 GQ02

4K021 AA01 BA02 DB32 DC01 DC03

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 BB08 BB10 EE11 EE19